

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ НОВОГО ПРОТОННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

Удачин В.И., Анимца И.Е.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Развитие концепции водородной энергетики требует получения новых протон-проводящих материалов для среднетемпературных топливных элементов. Протонные проводники, работающие в области средних температур $< 500^\circ\text{C}$ (среднетемпературные твердооксидные протонные проводники СТПП), характеризуются наличием кислородно-водородных групп в составе химической формулы и отсутствием зависимости проводимости от влажности атмосферы. Данное обстоятельство выгодно отличает СТПП от проводников с высокотемпературной протонной проводимостью, формирование протонных дефектов у которых происходит только во влажной атмосфере.

Получение методом ионного обмена новых неорганических материалов - это перспективное направление в синтезе сложных оксидов, которые не могут быть получены традиционными методами. Кристаллическая матрица - цирконат лантана-лития $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ характеризуется самой высокой проводимостью по литию в области средних температур среди известных структурных типов [1,2]. Поэтому можно предполагать, что реализация ионного обмена $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ позволит получить новые фазы с высокой протонной проводимостью.

Цирконат лантана-лития $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ был получен методом твердофазного синтеза из исходных компонентов Li_2CO_3 , La_2O_3 и ZrO_2 , взятых в стехиометрическом соотношении, за исключением Li_2CO_3 , взятого с 10% избытком [1]. Методом рентгенофазового анализа (XRD) была подтверждена однофазность образца $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, характеризующегося тетрагональной модификацией I41/acd.

В результате реакций замещения ионов лития на ионы водорода $\text{H}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ были получены образцы с разной степенью замещения: $\text{Li}_{3,3}\text{H}_{3,7}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (0.1 М раствор азотной кислоты, 4 дня, 60°C); $\text{Li}_{5,9}\text{H}_{1,1}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (0.1 М раствор уксусной кислоты, 4 дня, 60°C); $\text{Li}_{6,1}\text{H}_{0,9}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (1 М растворе уксусной кислоты, 20 дней, 60°C). Методом термогравиметрии были установлены температурные диапазоны реакции дегидратации и формульный состав фаз. Методом рентгенофазового анализа (XRD) была подтверждена однофазность полученных образцов, которые имели кубическую модификацию Ia-3d. Методом ИК-спектроскопии были определены формы кислородно-водородных групп.

Установлено, что кроме OH^- -групп, в образцах с высокой степенью замещения присутствуют группы H_3O^+ .

Методом электрохимического импеданса изучены температурные зависимости электропроводности образцов, проведено их сопоставление.

1. Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 7778–7781.

2. Ильина Е.А. Литий-проводящие электролиты на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург : УрО РАН, 2013.

СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПРОТОННОГО ПРОВОДНИКА $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА DBD

Удачин В.И.⁽¹⁾, Анимца И.Е.⁽¹⁾, Dahle S.⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

⁽²⁾ The Clausthal University of Technology
38678, Clausthal-Zellerfeld, Adolph-Roemer-Straße 2A

В настоящее время научные исследования в сфере водородной энергетики представляют большой интерес. Использование твердых протонных проводников на основе сложных оксидов в топливных элементах (Hydrogen Solid-Oxide Fuel Cell или H-SOFCs) имеет ряд преимуществ по сравнению с кислород-проводящим твердым электролитом, обусловленные тем, что протоны разряжаются на катоде, и, вследствие этого, H_2 топливо не загрязняется продуктом сгорания – водяным паром, что позволяет использовать его почти на 100% и увеличивает КПД. Кроме того, поскольку протон, как носитель тока, характеризуется высокими подвижностями и низкими энергиями активации, это обстоятельство позволяет снизить температуры эксплуатации (500–700 °C) топливных элементов, что наиболее оптимально с точки зрения энергетических затрат, и позволяет добиться существенного удешевления стоимости производимой электроэнергии.

Одной из важных задач на пути успешной коммерциализации H-SOFCs является уменьшение сопротивления электролита, что предполагает разработку получения пленочных материалов. Обычные технологии получения тонкопленочного электролита на несущем электроде предполагают многократную термообработку, что неизбежно приводит к уменьшению пористости электрода. Целью данной работы является по-